(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11)特許出顧公表番号 特表2000-511586 (P2000-511586A)

(43)公表日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl. ⁷	戦別記号	F I 5-73-}*(多考)
C09K 11/06	660	C 0 9 K 11/06 6 6 0	
G09F 9/00	3 1 7	G09F 9/00 317	
	3 3 6	3 3 6 A	
9/33		9/ 33 E	
H01L 33/00		H01L 33/00 L	
		審查請求 未請求 予備審查請求 未請求(全	14 頁)
(21)出願番号	特顏平10-529287	(71)出願人 コーニンクレッカ フィリップス	エレク
(86) (22)出顧日	平成10年3月2日(1998.3.2)	トロニクス エヌ ヴィ	
(85)翻訳文提出日	平成10年11月4日(1998.11.4)	オランダ国 5621 ベーアー アイ	ンドー
(86)国際出願番号	PCT/IB98/00259	フェン フルーネヴァウツウェッバ	١ 1
(87)国際公開番号	WO98/39806	(72)発明者 プールネル ヘルベルト	
(87)国際公開日	平成10年9月11日(1998.9.11)	オランダ国 5656 アーアー アイ	(ンドー
(31)優先権主張番号	19708407. 9	フェン プロフ ホルストラーン	6
(32) 優先日	平成9年3月3日(1997.3.3)	(72)発明者 ユステル トーマス	
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	オランダ国 5656 アーアー アイ	インドー
(31)優先権主張番号	19802046. 5	フェン プロフ ホルストラーン	6
(32)優先日	平成10年1月21日(1998.1.21)	(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)	
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		
		最終	頁に続く

(54) 【発明の名称】 分子発光体を有するダイオードアドレス型カラーディスプレー

(57)【要約】

本発明は、UVダイオードと、組成式[Bu(ジケトネート)。 X₁₁ X'₁₂]で表わされ、X=ビリジンまたは単座ピリ ジン誘導体であり、X'は2,2'-ビビリジンまたは 2,2'-ビビリジン誘導体であって、2a+b₁+2b₂= 8である発光体とを備え、近UV放長範囲における高い量 子効率及び高い吸光係数を特徴とし、忠実度の高い画像 再生を可能にするダイオードアドレス型カラーディスプ レーに関するものである。

【特許請求の範囲】

- 1. UVダイオードと一般式 [Eu(iy)ケトネート) $_aX_{b1}X'_{b2}]$ で表わされる発光体とを備え、X=ピリジンまたは単座ピリジン誘導体であり、X' は 2 、2' ービピリジン誘導体であって、 $2a+b_1+2b_2=8$ であることを特徴とするダイオードアドレス型カラーディスプレー。
- 2. a=3であることを特徴とする、請求の範囲第1項記載のダイオードアドレス型カラーディスプレー。
- 3. a=2であることを特徴とする、請求の範囲第1項記載のダイオードアドレス型カラーディスプレー。

【発明の詳細な説明】

分子発光体を有するダイオードアドレス型カラーディスプレー

本発明は、発光表示、発光物体(luminary)、固体画像増強装置、表示スクリーン、モニタ等のための紫外線(UV)ダイオード及び発光体を備える、ダイオードアドレス型カラーディスプレーに関するものである。

発光表示のためのカラーディスプレー、発光物体、固体画像増強装置、表示ス クリーン、モニタは彩色画像を色感応的に再生する。これを達成するために、彩 色画像に関する全色情報をレッド、グリーン、ブルーの三原色に関する情報で表 現する。添加混色により、白を含むいずれの色も上記三原色から生成することが できる。この原理は、プラズマディスプレースクリーン、エレクトロルミネセン ト・ディスプレースクリーン、LCDディスプレー等の様々なフラット管技術のほ かに、ブラウン管を備える従来のカラーテレビジョン受像機で採用されている。 他の商業的に利用可能なカラーディスプレーでは、レッド、グリーン、ブルーの 発光半導体ダイオードからなるダイオードアレイにより、レッド、グリーン、ブ ルーの三原色を生成する。しかし、これらのカラーディスプレーでは、色感応式 画像再生、特にグリーン及びブルーの純粋色再生に問題がある。UV発光半導体ダ イオードの開発により、ダイオードアドレス型カラーディスプレーに対する色感 応画像再生の可能性が高められた。これは、理論的には、可視光スペクトルのい ずれの所望の色もUV光から生成することができるためである。この目的で、UV光 を吸収し、それを可視領域の波長で再放射する発光体が使用されている。W光を 可視領域へ変換するために、発光体として無機顔料が使用されている。例えば、 Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35 (1996) pp. L838-839から、発光カラーディスプ レーのUVダイオードからのUV光を変換する発光体として、ZnS:Ag, ZnS:Cu, Al及 びZnCdS:Agを使用することが知られている。これらの発光体及びY203:Euのよう な他の従来の発光体は量子収率が高いが、UVダイオードが発光する近UV領域にお ける吸収が極めて少ない。

従って、本発明の目的は、UVダイオード及び発光体を備えるダイオードアドレ

ス型カラーディスプレーであって、発光体が近UV波長範囲で高い量子効率と高い

吸光係数を有し、色感応画像再生を達成可能にする、カラーディスプレーを提供 することにある。

本発明に従えば、上記目的は、UVダイオードと、一般式[Eu(ジケトネート)aX $b1X'_{b2}$ で表わされ、X=ピリジンまたは単座ピリジン誘導体であり、<math>X'=2, 2'ービピリジンまたは2, 2'ービピリジン誘導体であって、 $2a+b_1+2b_2=$ 8である発光体を備えるダイオードアドレス型カラーディスプレーによって達成 される。このカラーディスプレーは、高い固有発光量子効率及び高い吸光係数を 有する350~400nmの範囲の中央配位子吸収(ligand-centered absorption)によ り特徴付けられる。光物理学的に考慮すると、これらの二つの発光体特性は実際 には相互に排他的である。しかし、驚くことに、一般式[Eu(ジケトネート)aXb1 X'b2]で表わされる発光体は両方の基準に合致することが分った。「アンテナ 分子」であるX、X'を有する本発明に係る発光体の吸収能力は旧来の発光体の 吸収能力の倍数 (multiple) となっている。配位子XNX'を変えることにより 、ユーロピウム化合物において、異なる波長における実質的に線形で独立的な高 い吸収を導入することができる。高い活性剤物質濃度を有する旧来の発光体にお ける一般的な問題であが、濃度消光(concentration quenching)は、本発明に係 る発光体では認められない。本発明に係る発光体は分子化合物であり、従って、 一般に極性有機溶剤に容易に溶解する。その結果、これらの発光体の特性は溶液 で容易に検査可能であり、その結果を固体状態に移すことができる。有機溶剤中 の溶解性により、さらに、開発しようとするダイオードアドレス型カラーディス プレーの新たな設計コンセプトが可能になる。

本発明の範囲内で、a=3であることが望ましい。あるいはまた、a=2であることが好ましいことがある。これらのユーロピウム錯体は、帯電しており、ナフィオン (Nafion、登録商標) のようなポリマーキャリヤに結合させることができる。その結果、これらの発光体は非常に安定になり、光物理学的な特性がさらに改善される。

さらに、ダイオードアドレス型カラーディスプレーは、固溶体中に一般式 [Eu (ジケトネート) $_aX_{b1}X'_{b2}$] で表わされる発光体を含有する、透明ポリマーの

コーティングを備えるのが望ましい。コーティングが透明であるのは、溶解した 発光体粒子で光が分散されないからである。

本発明のこれら及び他の面は、以下の三つの実施態様から明らかである。

本発明のダイオードアドレス型カラーディスプレーは、UV照射の励起源としてのUV発光ダイオードと、一般式 $[Eu(iyf)_aX_{b1}X'_{b2}]$ で表わされ、Xはピリジンまたは単座ピリジン誘導体であり、X'は1, 10-フェナントレンまたはその誘導体のような2, 2'-ビピリジンまたは2, 2'-ビピリジン誘導体であって、 $2a+b_1+2b_2=8$ である発光体とを備える。この発光体はUV照射を可視赤色光に変える。

最も単純なカラーディスプレーは、UVダイオードとその上に設けられ発光体を含有する透明コーティングとから成る。透明コーティングは、例えば、ポリアクリレート、エポキシ樹脂または他のポリマーの透明マトリックス中の固溶体のなかに発光体を含有することができる。

LEDは大量生産品であるため、通例はエポキシのハウジング中に埋設され、エポキシ樹脂成形レンズ (molded-on lens) がダイオードからの光のディカップリング (decoupling) を改善する作用をする。この実施態様では、実際のダイオードとエポキシ樹脂ドームとの間の接触層として発光体を提供することができる。あるいはまた、発光体を、エポキシ樹脂ドームの外側のコーティングとして提供することができる。他の実施態様によれば、発光体をエポキシ樹脂と混合して固溶体を形成することができる。

本発明に従ってダイオードアレイと発光体とが組み合わされているので、大型二次元ディスプレーを容易に製造することができる。例えば、それぞれレッド発光ドット、グリーン発光ドット、ブルー発光ドットを有する三原色発光体で印刷されたガラス板でダイオードアレイを覆うことができる。レッド発光ドットは発光体として[Eu(i) (ジケトネート) X_{b1} , X_{b2} を備える。

UVダイオードは、特に、InGaNまたはGaNの[UVダイオードであり、 $370\sim410\,\mathrm{nm}$ の範囲で最大発光を示し、半幅値のFWHM $<50\,\mathrm{nm}$ である。

本発明に係る発光体は、次の一般式 [Eu(i) ケトネート) $_a$ X_{b1} X^{\prime} $_b2$] で表わされ、X はピリジンまたは単座ピリジン誘導体であり、 X^{\prime} は 2 , 2^{\prime} - ビピリ

ジンまたは 2, 2, -ビピリジン誘導体であって、 $2a+b_1+2b_2=8$ である。 2 れらのユーロピウム (III) の錯体配位化合物は、金属中心としての Eu^{3+} 、帯電配位子としてのジケトネート(diketonate)のアニオン、及び中性配位子としてのピリジンまたはピリジン誘導体または 2, 2, -ビピリジンまたは 2, 2, -ビピリジン誘導体を有する。また、 2, 2, -ビピリジン誘導体は 1, 10-7ェナントロリンとその誘導体を含む。これらの配位化合物は、強力な光学的配位子間遷移を示し、キレート配位子の吸収とは別に、光セクターアンテナとして効果的に活動することができる。UV照射による一次励起により、中央配位子が励起状態となり、そのエネルギーが後続のステップにおいてユーロピウムイオンに移され、発光を起こすことになる。これらの化合物では、配位子の本来の吸収特性が実質的に保持され、配位子間の相互作用が弱い。ユーロピウムの配位飽和は化合物のポリマー化への傾向を妨げ、その結果、該化合物は単核状態で存在する。従って、活性剤イオンでドープされたホスト格子からなる従来技術の発光体とは異なり、本発明においては分子発光体が使用される。

本発明に係る発光体を製造するには、一般式 [Eu(iyf)トネート) 3] で表わされる帯電されたアニオンキレート配位子 (iyf)トネート)を有するユーロピウム配位化合物を用いるが、これらは配位番号 8 または 9 を有するさらなる $2\sim 3$ 個のアクア (aqua) 配位子により配位的に飽和されているのが普通である。穏やかな条件下の簡単な配位子置換により、多数の非帯電有機配位子X、X を導入して生成物 [Eu(iyf)トネート) 3X, X を生成することができる。

上述の発光体 [Eu (ジケトネート) 3X, X'] は、次の一般な反応式に従って製造することができる。

EuCl₃+3Hジケトネート+3NaOCH₃→ [Eu (ジケトネート)₃] +3NaCl+3CH₃OH [Eu (ジケトネート)₃] +X, X' → [Eu (ジケトネート)₃X, X']

「(ジケトネート)」は、例えば二座配位子であるジケトネートacac、thd、ttfa、fod、tfnb、dpm(後述の式体系を参照のこと)のアニオンとすることができる。Xは、例えばピリジンまたはピリジン誘導体またはビピリジンまたはビピリジン誘導体とすることができる。また、ビピリジン誘導体は、特に、dpphen、

hen、dmphen、tmphen、NOphen、Clphen、dppz (後述の式体系を参照のこと)のような1,10-フェナントロリンから誘導される化合物である。単座または二座配位子は、ユーロピウムイオンが合計8回配位されるように選択する。

反応生成物は微細結晶沈殿物として得られる。これらの物質を精製するために、これらをエタノールから再結晶させる。

実施例1

[Eu(ttfa)3(Clphen)] の合成

2.977g(13.4mmol)の量のttfaを100mlのエタノールに溶解した。この溶液に4 4.6ml(4.46mmol)の量の0.1mEuCl3溶液を加えた。続いて、0.724g(13.4mmol)のNaOCH3も加えた。生成したわずかに濁った溶液を60℃で2時間攪拌した。続いて、この溶液を濾過して形成されたNaClを除去した。透明な濾液に蒸留水を滴下して生成物を沈殿させた。生成した懸濁液を数時間静置しておき、明るい黄色の物質を吸引濾過した。一般式 $[Eu(ttfa)_3(H20)_3]$ で表わされる中間生成物を水で何回も洗浄し、50℃で乾燥した。

lg (1.22mol) の量の [Eu (ttfa) $_3$ (H20) $_3$] を80mlのエタノール中に懸濁させた。そこに0.438g (2.21mmol) の量の $_5$ - クロロー $_1$, $_1$ 0 - フェナントロリンを加えた。生成した懸濁液を $_2$ 時間還流させ、冷却後に、生成物を室温で吸引濾過した。得られた物質を氷で冷却した少量のエタノールで何回も洗浄した。生成した微細結晶生成物を $_5$ 0 $_2$ で乾燥し、それを精製するために、エタノールから再結晶させた。

[Eu (t t f a) 3 (Cl phen)] 粉末の光物理学的特性

A bs ₂₅₄	QB _{2 5 4}	EX [nm]	EM (nm)	τ [ms]*	LB [1m/W]	カラーポイント
93	75	333. 383	613. 618	0. 79	261	x=0.652 y=0.330

*一次指数関数の勾配 (mono-exponential gradient)

実施例2

[Eu(ttfa)3(phen)] の合成

2.977g(13.4mmol)の量のttfaを100mlのエタノールに溶解した。この溶液に4 4.6ml(4.46mmol)の量の0.1mEuCl3溶液を加えた。続いて、0.724g(13.4mmol)のNaOCH3も加えた。生成したわずかに濁った溶液を60℃で2時間攪拌した。続いて、この溶液を濾過して形成されたNaClを除去した。透明な濾液に蒸留水を滴下して生成物を沈殿させた。生成した懸濁液を数時間静置しておき、明るい黄色の物質を吸引濾過した。生成した一般式 $[Eu(ttfa)_3(H20)_3]$ で表わされる中間生成物を水で何回も洗浄し、50℃で乾燥した。

1.809g(2.21mmol)の量の [Eu (ttfa) $_3$ (H20) $_3$] を80mlのエタノール中に懸濁させた。そこに0.438g(2.21mmol)の量の $_1$, $_1$ 0-フェナントロリンを加えた。生成した懸濁液を $_2$ 時間還流させ、冷却後に、生成物を室温で吸引濾過した。得られた物質を氷で冷却した少量のエタノールで何回も洗浄した。生成した微細結晶生成物を $_3$ 0℃で乾燥し、それを精製するために、エタノールから再結晶させた

[Eu(ttfa)g(Clphen)] 粉末の光物理学的特性

A bs 2 5 4 [%]	QE254 [%]	EX [nm]	EM [nn]	τ [ms]*	LE [lm/W]	カラーポイント
97	72	261, 387	613, 619 705	0. 77	260	x=0.652 y=0.329

*一次指数関数の勾配

実施例3

[Eu(tfnb)3(dpphen)] の合成

3g (11. 27mmo1) の量のtfnbを100mlのエタノールに溶解した。この溶液に37. 5ml (3. 75mmo1) の量の0. 1M EuCl3溶液を加えた。続いて、0. 609g (11. 27mmo1) のN a0CH3も加えた。この結果、白色の沈殿物が形成した。さらに1時間攪拌を続け、その後生成物を吸引濾過した。得られた物質を蒸留水で何回も洗浄し、続いて、氷で冷却した少量のエタノールで洗浄した。一般式 [Eu (tfnb) 3 (H2O) 2] で表わされる微細結晶の中間生成物を50℃で乾燥した。

0.6g (0.61mmol) の量の[Eu(tfnb)3(H2O)2] を80mlのエタノール中に懸濁した

そこに0. 202g(0. 61mmol)の量の4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリンを加えた。60℃に加熱する間に、透明溶液が生成した。この溶液を2時間還流させた。この溶液を冷却する間に、白色物質が沈殿し、これを吸引濾過し、氷で冷却した少量のエタノールで洗浄した。生成物を精製するために、エタノールから再結晶させた。

[Eu(tfnb)g(dpphen)] 粉末の光物理学的特性

A bs254 [%]	QB ₂₅₄ [%]	BX [nm]	BN [nm]	τ [ms]*	LB [1m/W]	カラーポイント
97	64	268, 333 400	614. 618 705	0. 61	255	x=0.657 y=0.326

*一次指数関数の勾配

式体系

アニオンキレート配位子 (ジケトネート)

acac

ペンタン-2.4-ジオネート

thd

2.2.6.6-テトラメチル-3.5-ヘパンジオネート

ttha

1-(2-テノイル(thenovl))-4-4-4-トリフルオロ-1, 3-1, 3-ブタ

ンジオネート

fod

7, 7-ジメチル-1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-4, 6, オクタン

ジオネート

tfnb

4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-ナフチル) 1, 3-ブタンジオネート

dbm

1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオネート

中性キレート配位子(X)

bpy

2.2'-ビピリジン

phn

1,10-フェナントロリン

dpphen

4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン

mphen

5-メチル-1,10-フェナントロリン

dmphen

4. 7-ジメチル-1. 10-フェナントロリン

tmphen

3, 4, 7, 8-テトラメチル-1, 10-フェナントロリン

NOphen

5-ニトロ-1, 10-フェナントロリン

Clphen

5-クロロ-1, 10-フェナントロリン

dppz

ジピリジンフェナジン

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH	REPORT	[
DCATION OF THE ITOT MATTER		PC1/1B 98/00	759
H01L33/00			
	fication and IPC		
	etion symbols;		
HO1L G02F			
tion searched other than min-mumdocumentation to the extent that	t such documents are u	ictuded in the fields searche	d
ata base consulted during the international search (name of data t	base and, where practi	al. search torms used)	
ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Creation of document, with indication, where appropriate, of the n	relevant passages		Relevant to ctaim No.
complexes of Eu(III) with beta- and bases in methyl alcohol and INTERNATIONAL CONFERENCE ON LUM- EXCITED STATE PROCESSES IN CONDI- MATTER, BEIJING, CHINA, 17-21 AL vol. 40-41, ISSN 0022-2313, JOUI	-diketones resins" INESCENCE - ENSED UG. 1987, RNAL OF		1,2,4
September 1991	•		1,2,4
·	-/		
her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent fam	ly members are listed in are	eps.
tegones of cited documents: ord ostining the general state of the art which is not leved to be of particular relevance document but published on or after the international late of the company throw doubts on priority claim(e) or induct to all affects the cited of the company or induction and affects the cited of the cited o	or priority date dated to under envention "X" document of pa cannot be con envoive an inve	end not in conflict with the a tand the principle or theory in ticular relevance; the claims sidered novel or cannol be c intive step when the docume	pplication but underlying the ad invention onsidered to ant is taken alone
n or other special reason (as opecified) ent rotering to an oral disclosure, use, exhibition or means ent sublished prior to the internetional filing date but	cannot be con document is or ments, such or in the art.	sidened to involve an inventive micined with one or more of micination being obvious to	re istep when the her such docu- a person skilled
1 May 1998			
mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2250 NV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3018			
	PICATION OF SUBJECT MATTER H01L33/00 Intermedional Patient Classification (IPC) or to both national classification appears to the extern that the search of the extern that the part of the extern that the extern that the part of the extern that the extern that the external part of the external part	Differenditions are histed in the continuation of board. Page 235 – 236, XPO02064535 See the whole document EP 0 446 846 A (EASTMAN KODAK CO) 18 September 1991 See page 2, 11ne 31 – page 3, 11ne 24 Patert fame to under the more continuation of board. Page 26/05, 11 me 31 – page 3, 11ne 24 Patert fame to under the management of the international trained to under the are the international trained to the other special reason (as opecated) I May 1998 26/05 Authorized office, PB, 5818 Patertbaan 2 the 1220 NP 1800 NP 1	PREATION OF SUBJECT MATTER HOLL 33/00 PREATION OF SUBJECT MATTER HOLL 602F PREATION OF SUBJECT MATTER HOLL 602F HOLL 602F

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern val Application No PCT/IR 98/00259

		PCT/IB 98/00259
C.(Continu	cation) OCCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A .	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 208 (C-596), 16 Nay 1989 å JP 01 026583 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 27 January 1989, see abstract	1,2,4
A	SATO Y ET AL: "FULL-COLOR FLUORESCENT DISPLAY DEVICES USING A NEAR-UV LIGHT-EMITTING DIODE" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 35, no. 7A, 1 July 1996, page L838/L839 XP002057391 cited in the application	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 542 (E-1441), 29 September 1993 & JP 05 152609 A (NICHIA CHEM IND LTD), 18 June 1993, see abstract	
		*
		*
	:	
	į	
	·	
		*
		·
		·
	· I	

Ferm PCTISA/210 (continuation of second shoet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Patent document	nt Publication Patent lamily port date member(s)			y	Publication
crea in search report	date	:			date
EP 0446846 A	18-09-91		US 5006503 CA 203619 DE 69103444 JP 1907514 JP 4220393 JP 6015263	1 A 8 D 4 C 5 A	09-04-91 14-09-91 22-09-94 24-02-95 11-08-92 02-03-94
					
					,
					•
				•	
		٠			

クロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, US (72)発明者 ニコル ハンス

オランダ国 5656 アーアー アインドー フェン プロフ ホルストラーン 6

(72) 発明者 ロンダ コルネリス オランダ国 5656 アーアー アインドー フェン プロフ ホルストラーン 6